

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-272864

(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 08-083400

(71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1996

(72)Inventor : MIYAMOTO HIROO  
IKEDA HITOSHI  
SAITO MINORU  
KAMIKAWA SHINKO

## (54) ORGANIC EL MATERIAL, ORGANIC EL ELEMENT AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an organic EL material, a luminescent material for organic EL elements, consisting of a specific monomolecular film, enabling red-color luminescence with the narrow half-width of emission spectrum, and useful as e.g. an organic EL element for flat panel-type displays.

**SOLUTION:** This organic EL material is a luminescent material to be used as an organic EL element making use of emission caused by infection of both positive holes and electrons, and compound of a monomolecular film which is formed by spreading (A) a compound of the formula R-COOH (R is a long-chain group such as an alkyl or acyl, esp. alkyl) on the surface of (B) an aqueous solution of a lanthanoid-series rare earth element salt (e.g. europium chloride, europium nitrate, europium sulfate, europium carbonate, europium fluoride).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272864

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06			C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-83400

(22) 出願日 平成8年(1996)4月5日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 宮本 裕生

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72) 発明者 池田 等

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72) 発明者 斎藤 稔

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 守 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL材料、有機EL素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半値幅の狭い発光が可能な発光材料、それを用いた有機EL素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 正孔及び電子の注入による発光を利用する有機EL素子に用いる発光材料として、一般式R-COOHで表される分子を、ランタノイド系希土類塩を溶かした水溶液表面に展開し形成された単分子膜を用いるようにしたものである。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 正孔及び電子の注入による発光を利用する有機EL素子に用いる発光材料であって、一般式 $R-COOH$ で表される分子を、ランタノイド系希土類塩を溶かした水溶液表面に展開し形成された単分子膜からなる有機EL材料。

【請求項2】 請求項1記載の有機EL材料において、前記一般式 $R-COOH$ のRがアルキル基である脂肪酸を用いたことを特徴とする有機EL発光材料。

【請求項3】 請求項1記載の有機EL材料において、前記ランタノイド系希土類塩が、塩化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、硫酸ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、又はフッ化ユーロピウムであることを特徴とする有機EL発光材料。

【請求項4】 少なくとも陽極となる透明電極層、単数あるいは複数の有機薄膜層により構成された有機EL薄膜層、陰極となる金属電極層の順で透光性基板上に構成される有機EL素子であって、前記有機EL薄膜層が一般式 $R-COOH$ で表される分子を、ランタノイド系希土類塩を溶かした水溶液表面に展開し形成された単分子膜を含有する層を少なくとも1層含むことを特徴とする有機EL素子。

【請求項5】 請求項4記載の有機EL素子において、前記有機EL薄膜層が正孔輸送性薄膜層、前記一般式 $R-COOH$ で表される分子をランタノイド系希土類塩を溶かした水溶液表面に展開し形成された単分子膜を含有する層、電子輸送性薄膜層の順に積層された3層構造であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項6】 請求項4記載の有機EL素子において、前記有機EL薄膜層が正孔輸送性薄膜層、前記一般式 $R-COOH$ で表される分子をランタノイド系希土類塩を溶かした水溶液表面に展開し形成された単分子膜であって、前記一般式 $R-COOH$ のRがアルキル基である脂肪酸からなる単分子膜を含有する層、電子輸送性薄膜層の順に積層された3層構造であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項7】 請求項4記載の有機EL素子において、前記有機EL薄膜層が正孔輸送性薄膜層、前記一般式 $R-COOH$ で表される分子が塩化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、硫酸ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、又はフッ化ユーロピウムを溶かした水溶液表面に展開し形成された単分子膜からなる層、電子輸送性薄膜層の順に積層された3層構造であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項8】 少なくとも陽極となる透明電極層、単数あるいは複数の有機薄膜層により構成された有機EL薄膜層、陰極となる金属電極層の順で透光性基板上に構成される有機EL素子の製造方法において、前記有機EL薄膜層が一般式 $R-COOH$ で表される分子を、ランタノイド系希土類塩を溶かした水溶液表面に

展開し形成された単分子膜からなる層が、陽極及び正孔輸送層を形成した基板を水面上に形成した単分子膜を垂直に横切るように上下させて基板に累積させることにより形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項9】 少なくとも陽極となる透明電極層、単数あるいは複数の有機薄膜層により構成された有機EL薄膜層、陰極となる金属電極層の順で透光性基板上に構成される有機EL素子の製造方法において、

前記有機EL薄膜層が一般式 $R-COOH$ で表される分子を、ランタノイド系希土類塩を溶かした水溶液表面に展開し形成された単分子膜からなる層が、陽極及び正孔輸送層を形成した基板を水面上に形成した単分子膜に接触させることにより、水面上に形成された単分子膜を基板上に転写することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の有機EL素子の製造方法において、前記陽極及び正孔輸送層を形成した基板を水面上に形成した単分子膜に接触させることにより、水面上に形成された単分子膜を基板上に転写する方法であって、転写される水面上単分子膜上に予め所望の単分子膜部分が露出するような枠を載せることによって行うことを特徴とする有機EL素子の作製方法。

【請求項11】 請求項10記載の有機EL素子の製造方法において、前記枠がテフロン製のフィルムであることを特徴とする有機EL素子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネッセンス(EL)現象を利用した有機EL素子に係り、特に発光スペクトルの半値幅の狭い新規赤色発光材料及びそれを用いた有機EL素子及びその製造方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】有機化合物を用いたELは、アントラセン等の強い蛍光を有する化合物の単結晶において、キャリア注入によるEL発光現象の発見から研究が始まり、薄膜積層型有機EL素子へと発展し、 $1000\text{cd/m}^2$ 以上の高輝度発光及び駆動電圧10V以下での動作が報告されるに至っている。

【0003】有機EL素子の応用としては、フラットパネル型ディスプレイのような表示装置への応用のほかに、光プリンタヘッドやレーザ発振素子への応用が期待されている。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】有機EL素子は、有機化合物の固体からの発光(注入電子励起による蛍光)を利用したものであり、発光スペクトルは化合物の種類を変えることで比較的容易に変えられるものの、スペクトルの半値幅は50~200nmと一般的に広い。ところが、本願の発明者によって提案された、特願平6-18

7009号に記載されているように、光プリンタヘッドに応用する場合には、発光素子アレイと、感光ドラムとの間に集光性レンズアレイ等の結像系を挿入し、有機EL素子アレイからの出力光を感光体ドラム面上に結像させることになる。

【0005】したがって、有機EL素子の出力光のスペクトル半値幅が広い場合、集光性レンズアレイの色収差のために、感光体ドラム面上の像がぼやけ、解像度が低下するといった問題点があった。また、レーザ発振素子への応用を考えた場合、有機EL素子層を光共振器を構成する2枚の反射ミラー間に構成することになる。有機EL素子層は、一般に、50～300nmの厚さであり、レーザ発振波長(400～2000nm)に比べると薄い。したがって、共振器長は発振波長に応じて正確に設計する必要があり、発振波長を固定すること、すなわち、発光スペクトルの単色化(半値幅の狭帯化)が必須となる。

【0006】本発明は、上記問題点を除去し、半値幅の狭い発光が可能な発光材料、それを用いた有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、一般式 $R-COOH$ で表される分子を、ランタノイド系希土類塩を溶かした水溶液表面に展開し、水面上に形成された単分子膜を有機EL発光材料として用い、それを積層し、有機EL素子を作製する。ここで、Rはアルキル基あるいは、アシル基等の長鎖基である。

【0008】上記単分子膜を有機EL素子中に導入するための方法としては、水面上に形成した単分子膜を垂直累積法により、正孔輸送層を形成した透明電極基板上に累積する方法を用いる。単分子累積膜形成後、電子輸送層、陰電極となる金属電極層を順次、真空蒸着法等により形成し、有機EL素子を作製する。また、上記単分子膜を有機EL素子中に導入するための方法としては、水面上に形成した単分子膜を水平累積法により、正孔輸送層を形成した透明電極基板上に累積する方法を用いる。単分子累積膜形成後、電子輸送層、陰電極となる金属電極層を順次、真空蒸着法等により形成し、有機EL素子を作製する。

【0009】上記のように構成したので、

(A) 本発明の有機EL素子によれば、半値幅の狭い発光が可能な発光材料を得ることができる。特に、波長620nmにピークを有する半値幅約20nmの赤色発光を得ることができる。

(B) 本発明の有機EL素子の垂直累積法による単分子膜の累積方法によれば、引き上げに応じて水面上単分子膜の面積は、基板が水面を横切った分だけ減少し、水面上単分子膜が基板上に累積され、簡単な方法で単分子膜の形成を行うことができる。

【0010】(C) 本発明の有機EL素子の水平累積法による単分子膜の累積方法によれば、簡単な方法により、基板の片面にのみ、単分子膜を形成することができる。

(D) 本発明の有機EL素子の水平累積法による単分子膜の累積方法において、水面上単分子膜が基板に転写される前に枠で周囲を覆うことにより、水平付着時の単分子膜の横方向への乱れが抑えられ、良好な膜質の累積膜の作製が期待できる。さらに、電極取り出し部分になる基板の周辺部は水平付着操作時に枠に接触するため、単分子膜は付着しない。したがって、転写後周辺部の単分子を擦り取るといった手間がいらなくなるといった利点がある。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図を参照しながら説明する。

【0012】

【第1実施例】まず、本発明の第1実施例について説明する。一般式 $R-COOH$ 中のRが、 $CH_3(CH_2)_{18}-$ であるn-イコサン酸 $CH_3(CH_2)_{18}COOH$ (以下、C20と略す)と、ランタノイド系希土類塩として、塩化ユーロピウム $EuCl_3$ を用いた。

【0013】まず、水面上単分子膜の特性を調べた。測定は、ラウダ社製ラングミュア・プロジェクト(LB)膜製造装置を用いた。サブフェイズとしては純水(イオン交換水)に、 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ を $1 \times 10^{-4} mol/l$ の濃度に溶解させた水溶液を用いた。なお、pH調整用に $KHCO_3$ (濃度 $5 \times 10^{-5} mol/l$ )をこの溶液に加えた。

【0014】クロロホルムにC20を $2 \times 10^{-3} mol/l$ の濃度に溶かした溶液100 $\mu l$ を、上記サブフェイズを満たした水面600 $cm^2$ 上に展開し、クロロホルムが揮発するのを待った後、水面を圧縮し、表面積-表面圧力曲線を測定したところ、図1のような特性が得られた。図1において、縦軸は表面圧力( $mNm^{-1}$ )、横軸は分子占有面積( $\text{\AA}^2$ )を示している。水面上に展開したC20のカルボキシル基は解離し、その一部はサブフェイズ中のユーロピウムイオン $Eu^{3+}$ と結合していると思われる。

【0015】図1の特性図より、C20分子1個当たりの占める面積は25 $\text{\AA}^2$ であると見積もられる。また、同様にC20クロロホルム溶液を水面上に展開して圧縮し、表面圧力が25 $mNm^{-1}$ になるように制御した。このとき表面積の縮小率を測定したが、約10分間測定しても有意な表面積の縮小は認められず、水面上に形成した単分子膜の安定性が高いことが確認できた。

【0016】次いで、この単分子膜を基板上に累積した。図2は水面上単分子膜を基板上へ累積する方法の説明図である。この図において、1はガラス基板、2はサブフェイズ、3は固定バリア、4は可動バリア、5は希

土類イオン、6は水面上単分子膜、Aは水相、Bは気相である。

【0017】ガラス基板1は20mm(幅)×40mm(長さ)×0.5mm(厚さ)の合成石英ガラスを用い、中性洗剤洗浄、アルカリ洗浄、純水洗浄を行った後、サブフェイズ2中に水面に垂直になるように保持しながら浸漬した。その後、C20クロロホルム溶液をサブフェイズ2上に展開し、25mNm<sup>-1</sup>の圧力に制御して水面上単分子膜6を形成した。ガラス基板1を垂直方向に5mm/minの速度でサブフェイズ2中から気相中に引き上げた、すなわち、垂直累積法による単分子膜の累積方法を用いた。

【0018】その結果、引き上げに応じて水面上単分子膜6の面積は、ガラス基板1が水面を横切った分だけ減少し、水面上単分子膜6がガラス基板1上に累積されたことが確認できた。なお、水面上単分子膜6は固定バリア3と可動バリア4とで囲まれた部分に形成され、固定バリア3に設置した表面圧力計で得られた表面圧力値に基づいて、可動バリア4の動きを制御することにより表面圧力を一定に保っている。

【0019】次に、この累積膜の発光特性を調べた。作製した試料基板に分光器で分光した波長220nmの単色光を照射し、蛍光スペクトルを測定した結果を図3に示す。また、図4には、比較例としてサブフェイズにカドミウムイオンCd<sup>2+</sup>を用いて同様に単分子膜を累積し、作製した試料の蛍光スペクトルを示した。これらの図において、縦軸は蛍光強度(任意単位)、横軸は波長(nm)を示している。

【0020】図3と図4を比較すると、ユーロピウムイオンEu<sup>3+</sup>をサブフェイズに用いて作製した試料のみ、波長620nmにピークを有する半値幅約20nmの赤色発光が得られることが分かった。水相中のEu<sup>3+</sup>が、水面上に形成された脂肪酸単分子膜と結合することによって基板上に累積された結果であると思われる。以後、このようにして結合した希土類イオンと脂肪酸との結合膜はそれぞれの略号をつなぎ合わせて例えば、Eu<sup>3+</sup>とn-イコサン酸との場合には、“Eu-C20膜”というように表記する。また、通常の有機EL材料の示す蛍光スペクトルと比べて半値幅が約20nmと狭い蛍光スペクトルが得られたのは、希土類原子の内殻遷移が関係した発光であるためと思われる。

【0021】また、ランタノイド系希土類塩として、塩化テルビウムTbCl<sub>3</sub>水溶液をサブフェイズに用いた点以外は全く同様にして、合成石英ガラス基板上に累積膜を作製し、同様に蛍光スペクトルの測定を行ったが、蛍光発光は確認できなかった。水相のpHや累積速度等の累積条件の検討も必要であるが、同じランタノイド系希土類塩であっても、必ずしも蛍光が得られる単分子膜が作製できるわけではないことが分かった。

【0022】

【第2実施例】以下、本発明の第2実施例について説明する。図5は本発明の第2実施例により作製された有機EL素子の構成断面図である。この図に示すように、ガラス基板11上に陽電極としての透明電極層(ITO薄膜)12、有機正孔輸送層13、Eu-C20単分子層14、有機電子輸送層15、陰電極となる金属電極層16を順次積層させたものである。

【0023】具体的に説明すると、まず、十分に洗浄したガラス基板11上に、スパッタリング法により、ITO薄膜を200nmの厚さに形成した。その形成したITO薄膜のシート抵抗は10Ω/□であった。さらにフォトリソエッチング法により、このITO膜を2mm幅のストライプ状に加工し、陽電極として透明電極層(ITO薄膜)12を形成した。

【0024】次に、この基板をアセトン及びイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄した後、乾燥させ、有機膜形成用の真空蒸着装置に移した。そして、正孔輸送材料として精製したTPD(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン)を40nmの厚さに蒸着し、有機正孔輸送層13を形成した。蒸着は試料を石英製のるつぽに入れ、るつぽを抵抗線加熱することにより試料を蒸発させて行った。るつぽの温度を調節することで蒸着速度が0.3nm/secになるように制御した。

【0025】次に、第1実施例と同様、EuCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oを1×10<sup>-4</sup>mol/lの濃度に溶かしたサブフェイズをLB膜製造装置に満たした。前述のTPDを蒸着した基板をこのサブフェイズに垂直に浸漬した後、C20クロロホルム溶液100μlを水面上に展開した。クロロホルムが揮発するのを待った後、表面圧力が、25mNm<sup>-1</sup>で一定になるまで水面を圧縮し、単分子膜を形成した。

【0026】次に、基板を垂直方向に5mm/minの速度でサブフェイズ中から空気中に引き上げた。なお、電極取り出し部分になる周辺部は、綿棒で擦ることで単分子膜を取り除き、Eu-C20単分子層14を所望の形状に形成した。次いで、この基板をもう一度有機膜蒸着用の真空装置に戻し、電子輸送材料として別のるつぽに入れた昇華精製済みのAlq[トリス(8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム]を蒸着速度0.3nm/sec、膜厚40nmに形成し、有機電子輸送層15を得た。

【0027】次に、この基板を、金属蒸着用の真空装置に移し、マグネシウム(Mg)を、蒸着速度1.5nm/secで厚さ150nm蒸着し陰電極となる金属電極層16を形成した。この金属電極層16は、幅2mmのスリットを設けた金属マスクを基板に被せて行うことで、2mm幅のストライプ状になるように形成した。なお、陽電極であるITOのストライプと、この陰電極の

ストライプは互いに直交するような配置に形成した。

【0028】このように形成した有機EL素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分(2mm×2mmの領域)から発光が生じ、ガラス基板側から観察された。発光は波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光であった。このように、Euイオンを含有するサブフェイズ上に展開した脂肪酸C20単分子膜を正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光が得られた。

【0029】これは、陽電極から注入され正孔輸送層中を伝導した正孔と、陰電極から注入され電子輸送層中を伝導した電子とが再結合し、そのエネルギーによって脂肪酸単分子膜に結合したEu原子が励起され発光が生じたものと考えられる。また、半値幅20nmと通常の有機ELスペクトルと比べて半値幅の狭いELスペクトルが得られたのは、希土類原子の内殻遷移が関係した発光であるためと思われる。

【0030】なお、ここで述べた膜厚、蒸着速度等は実施例の数値に限定されるものではなく、発光が最も強く生じるように、あるいはまた、発光効率が最も良くなるように最適化されるものである。また、用いた正孔輸送材料、電子輸送材料も限定されるものではなく、文献にも記載されているように、正孔輸送層としては、トリフェニルアミン系、トリフェニルメタン系、ピラゾリン系、ヒドラゾン系、ポリビニルカルバゾール系等の材料が適用できる。また、電子輸送層として用いる有機材料としては、キノリノール系あるいはボルフィリン系の金属錯体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の材料を用いることができる。

【0031】さらに、素子を形成する基板についてもガラスに限定されるものではなく、透明プラスチック等を用いることも可能である。また、工程には示さないが、有機材料が湿度を含んだ雰囲気に触れて劣化することや、電子注入電極等が酸化して劣化することを防止するために、防湿、脱酸素機能を有する保護層で素子を封止することが望ましい。防湿材料としては、ポリイミド、エポキシ等の樹脂、また、脱酸素材料としては、GeO、BaO等のゲッター材料を用いることができる。

【0032】更に、陽電極に用いる正孔注入用電極材料としては、ITO以外に仕事関数の大きい(概ね4eV以上の)金属、電気伝導材料を用いることができる。具体的には、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの透明酸化物導電材料、またAu(金)などの金属を用いることができる。Auを用いる場合には、EL光の透過を良くするために膜厚を10~40nmとし、半透明薄膜とすることが望ましい。

【0033】また、陰電極に用いる電子注入用電極材料としては、Mg以外にも仕事関数の小さい(概ね4eV以下の)金属、合金等を用いることができる。具体的に

はIn、Alなどの金属、MgAg、MgIn、AlLiなどの合金を用いることができる。

【0034】

【第3実施例】以下、本発明の第3実施例について説明する。第2実施例の場合と同様に、ITOを形成したガラス基板上に前記したTPD蒸着膜を形成した試料基板を用意した。一方、EuCl<sub>3</sub>を溶解したサブフェイズ上に、C20クロロホルム溶液を展開した後、水面を圧縮し、水面上単分子膜を形成した。

【0035】次いで、前述の試料基板をこの水面上単分子膜を垂直に横切るように水中に、10mm/minの速度で浸漬した。この時、水面上単分子膜の表面積の変化は見られず、単分子膜の試料基板への累積はなかったと思われる。次に、この基板を10mm/minの速度でサブフェイズ中から空気中に引き上げた。この時、水面上単分子膜の表面積は、基板が水面を横切った面積に対応する分だけ減少し、水面上単分子膜が基板上に累積されたと思われる。

【0036】引き続き同様に試料基板の浸漬と引き上げを行ったが、同じく引き上げ時のみ表面積の減少が見られた。この試料基板上に、第2実施例の場合と同様、電子輸送層としてAlq、陰電極となる金属電極層としてMgを蒸着した。このように形成した有機EL素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分(2mm×2mmの領域)から発光が生じ、ガラス基板側から観測された。発光は波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光であった。

【0037】しかしながら、発光強度は第2実施例の場合と比べると、約1/10と弱かった。これは、Eu-C20単分子膜が、第2実施例の場合には1層であるのに対して、この実施例では、2層積層している。その違いにより発光強度が減少していることになるわけであるが、原因としては、絶縁性であるC20のアルキル鎖が多く含まれたために、正孔、電子の伝導性が低下したことなどが原因と考えられる。

【0038】このように、Eu-C20単分子膜の複数積層膜を、正孔輸送層と電子輸送層との間に導入して構成した有機EL素子においても、波長620nmにピークを有する半値幅約20nm赤色発光が得られることが確認できた。

【0039】

【第4実施例】以下、本発明の第4実施例について説明する。水面上に展開する展開溶液として、一般式R-COOHのRがCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>-であるn-ドコサン酸CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>COOH(以下、C22と略す)のクロロホルム溶液を用いたこと以外は、第2実施例と同様の方法により有機EL素子を作製した。

【0040】このように形成した有機EL素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分(2mm×2mmの領域)から発光が生じ、ガラス基板

側から観察された。発光は波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光であった。このように構成したので、Euイオンを含有するサブフェイズ上に展開した脂肪酸C22単分子膜を正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、C20単分子膜を用いた場合と同様、波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光が得られた。このことから、一般的にLB法により単分子膜の形成が可能とされている一般式 $R-COOH$ のRがアルキル鎖 $CH_3(CH_2)_n-$ であり、かつnが14~30である脂肪酸を用いた場合にも同様の効果が期待できる。

#### 【0041】

【第5実施例】以下、本発明の第5実施例について説明する。サブフェイズに溶解させる希土類塩として硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ を用いたこと以外は、第2実施例と同様の方法により有機EL素子を作製した。この硝酸ユーロピウムとしては、6水和物 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ を用いた。

【0042】このように形成した素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分(2mm×2mmの領域)から発光が生じ、ガラス基板側から観察された。発光は波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光であった。このように、希土類塩としてEuの硝酸塩を溶かしたサブフェイズ上に展開した脂肪酸C22単分子膜を正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、C20単分子膜を用いた場合と同様、波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光が得られた。

【0043】このことから、一般的に水に溶かしたときにEuイオンを生じる例えば、硫酸ユーロピウム $Eu_2(SO_4)_3$ 、炭酸ユーロピウム $Eu_2(CO_3)_3$ 、フッ化ユーロピウム $EuF_3$ 等を用いた場合にも、同様の効果が期待できる。

#### 【0044】

【第6実施例】以下、本発明の第6実施例について説明する。図6は本発明の第6実施例を示す有機EL素子の構成断面図、図7は本発明の第6実施例を示す水面上単分子膜を基板上に転写する方法を示す図である。図6に示すように、ガラス基板21上に陽電極としての透明電極層(ITO薄膜)22、有機正孔輸送層23、Eu-C20単分子層24、有機電子輸送層25、陰電極となる金属電極層26を順次積層させたものである。

【0045】図7において、31は基板、32はサブフェイズ、33は固定バリア、34は可動バリア、35は希土類イオン、36は水面上単分子膜(脂肪酸単分子膜)、Aは水相、Bは気相である。具体的に説明すると、図6に示すように、まず、十分に洗浄したガラス基板21上に、スパッタリング法により、ITO薄膜を200nmの厚さに形成し、フォトリソエッチング法により、2mm幅のストライプ状に加工し、ITO薄膜22

を形成する。

【0046】次に、この基板をアセトン及びイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄した後、乾燥させ、有機膜形成用の真空蒸着装置に移し、正孔輸送材料として精製したTPD[N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン]を40nmの厚さに蒸着し、有機正孔輸送層23を形成する。

【0047】一方、サブフェイズとして純水(イオン交換水)に、 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ を $1 \times 10^{-4} mol/l$ の濃度に溶解させた水溶液を作製した。クロロホルムにC20を $2 \times 10^{-3} mol/l$ の濃度に溶かした溶液100 $\mu l$ を、上記サブフェイズを満たした水面600cm<sup>2</sup>上に展開し、クロロホルムが揮発するのを待った後、水面を圧縮し、表面圧力が25mNm<sup>-1</sup>になるように制御し、水面上単分子膜を形成した。

【0048】前述のTPDを蒸着した基板31を、図7に示すようにサブフェイズ32水面に対して水平に保ちながら下降させ、水面上単分子膜36と接触したところで下降をやめて、基板31を上昇させることにより、水面上単分子膜36を基板31上に転写した。なお、電極取り出し部分になる周辺部は、綿棒で擦ることで単分子膜を取り除き、Eu-C20単分子層を所望の形状に形成し、Eu-C20単分子層24を得た。

【0049】次に、この基板をもう一度、有機膜蒸着用の真空装置に戻し、電子輸送材料として別のつばに入れ、昇華精製したAlq(トリス(8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム)を蒸着速度0.3nm/sec、膜厚40nmに形成し、有機電子輸送層25を得た。次に、この基板を、金属蒸着用の真空装置に移し、マグネシウム(Mg)を、蒸着速度1.5nm/secで厚さ150nm蒸着し、陰電極となる金属電極層26を形成した。幅2mmのスリットを設けた金属マスクを基板に被せて行うことで、2mm幅のストライプ状になるように形成した。なお、陽電極であるITOのストライプと、この陰電極のストライプは互いに直交するような配置に形成した。

【0050】このように形成した有機EL素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分(2mm×2mmの領域)から発光が生じ、ガラス基板側から観察された。発光は波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光であった。このように構成したEuイオンを含有するサブフェイズ上に展開した脂肪酸C20単分子膜を正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光が得られた。この発光はEu原子からの発光であると考えられることから、本実施例の方法によって、水面上に形成したEu原子が結合した脂肪酸単分子膜が試料基板へ転写されたことを示している。

## 【0051】

【第7実施例】以下、本発明の第7実施例について説明する。図8は本発明の第7実施例の水面上単分子膜を基板上へ転写する方法を示す図、図9は本発明の第7実施例を示す水面上単分子膜を基板上に転写する方法における枠の斜視図である。なお、上記第6実施例と同じ部分には同じ符号を付してそれらの説明は省略している。

【0052】第6実施例の場合と同様に、ITO薄膜を形成したガラス基板上にTPD蒸着膜を形成した試料基板を用意した。一方、 $\text{EuCl}_3$ を溶解したサブフェイズ32上に、C20クロロホルム溶液を展開した後、水面を圧縮し、水面上単分子膜36を形成する。このようにして水面上単分子膜（脂肪酸単分子膜）36上に、厚さ50 $\mu\text{m}$ のテフロン製フィルムからなる枠41を静かに載せた。

【0053】このテフロン製フィルムの枠41の外形は、基板31主面の大きさよりやや大きくしてある。次に、この枠41上に前述のTPDを蒸着した基板31を水平に保ちながらゆっくりと下降させ、水面上単分子膜36を試料基板31上に転写した。この試料基板31上に、第1実施例の場合と同様、電子輸送層としてAlq、陰電極となる金属電極層としてMgを蒸着した。

【0054】このように形成した有機EL素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分（2mm×2mmの領域）から発光が生じ、ガラス基板側から観測された発光は波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光であった。このように、Euイオンを含有するサブフェイズ上に展開した脂肪酸C20単分子膜を正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光が得られた。この発光はEu原子からの発光であると考えられることから、この実施例の方法によって、水面上に形成したEu原子が結合した水面上単分子膜（脂肪酸単分子膜）36が試料基板31へ転写されたことを示している。

【0055】また、この実施例の方法では、水面上単分子膜が基板31に転写される前に枠41で周囲が覆われている。したがって、水平付着時の単分子膜の横方向への乱れが抑えられ、良好な膜質の累積膜の作製が期待できる。さらに、電極取り出し部分になる基板の周辺部は、水平付着操作時に枠に接触するため、単分子膜は付着しない。したがって、第6実施例の場合のように、転写後周辺部の単分子を擦り取るといった手間がいらなくなるという利点がある。

## 【0056】

【第8実施例】以下、本発明の第8実施例について説明する。この実施例では、水面上に展開する展開溶液として、一般式 $\text{R}-\text{COOH}$ のRが $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}$ であるn-ドコサン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ （以下、C22と略す）のクロロホルム溶液を用いたこと以

外は、第7実施例と同様の方法により有機EL素子を作製した。

【0057】このように形成した有機EL素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分（2mm×2mmの領域）から発光が生じ、ガラス基板側から観測された。発光は波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光であった。このように、Euイオンを含有するサブフェイズ上に展開した脂肪酸C22単分子膜を正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、C20単分子膜を用いた場合と同様、波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光が得られた。

【0058】この発光はEu原子からの発光であると考えられることから、この実施例の脂肪酸を用いた場合でも、水平付着法により、水面上に形成したEu原子が結合した水面上単分子膜（脂肪酸単分子膜）が試料基板へ転写されたことを示している。また、この結果により、一般的にLB法により単分子膜の形成が可能とされている一般式 $\text{R}-\text{COOH}$ のRがアルキル鎖 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$ であり、かつnが14~30である脂肪酸を用いた場合にも同様の効果が期待できると推測される。

## 【0059】

【第9実施例】以下、本発明の第9実施例について説明する。この実施例では、サブフェイズに溶解させる希土類塩として硝酸ユーロピウム $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ を用いたこと以外は第7実施例と同様の方法により有機EL素子を作製した。硝酸ユーロピウムとしては、6水和物 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

【0060】このように形成した素子の両電極間に電圧を印加したところ、両電極のクロスした部分（2mm×2mmの領域）から発光が生じ、ガラス基板側から観測された発光は波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光であった。このように、希土類塩としてEuの硝酸塩を溶かしたサブフェイズ上に展開した脂肪酸C22単分子膜を正孔輸送層と電子輸送層との間に積層して構成した有機EL素子においては、C20単分子膜を用いた場合と同様、波長620nmにピークを有する半値幅20nmの赤色発光が得られた。この発光はEu原子からの発光であると考えられることから、この実施例のユーロピウム塩を用いた場合でも水平付着法により、水面上に形成したEu原子が結合した脂肪酸単分子膜が試料基板へ転写されたことを示している。

【0061】また、この結果により、一般的に水に溶かしたときにEuイオンを生じる。例えば、硫酸ユーロピウム $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、炭酸ユーロピウム $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ 、フッ化ユーロピウム $\text{EuF}_3$ 等を用いた場合にも、同様の効果が期待できる。なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。



## 【0062】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、以下のような効果を奏することができる。

(A) 本発明の有機EL素子によれば、半値幅の狭い発光が可能な発光材料を得ることができる。特に、波長620nmにピークを有する半値幅約20nmの赤色発光を得ることができる。

【0063】(B) 本発明の有機EL素子の垂直累積法による単分子膜の累積方法によれば、引き上げに応じて水面上単分子膜の面積は、基板が水面を横切った分だけ減少し、水面上単分子膜が基板上に累積され、簡単な方法で単分子膜の形成を行うことができる。

(C) 本発明の有機EL素子の水平累積法による単分子膜の累積方法によれば、簡単な方法により、基板の片面にのみ、単分子膜を形成することができる。

【0064】(D) 本発明の有機EL素子の水平累積法による単分子膜の累積方法において、水面上単分子膜が基板上に転写される前に枠で周囲を覆うことにより、水平付着時の単分子膜の横方向への乱れが抑えられ、良好な膜質の累積膜の作製が期待できる。さらに、電極取り出し部分になる基板の周辺部は水平付着操作時に枠に接触するため、単分子膜は付着しない。したがって、転写後周辺部の単分子を擦り取るといった手間がいらなくなるといった利点がある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施例を示す有機EL材料の特性図である。

【図2】本発明の第1実施例を示す水面上単分子膜を基

板上へ累積する方法の説明図である。

【図3】本発明の第1実施例を示す累積された単分子膜の発光特性を示す図である。

【図4】本発明の第1実施例の比較例の累積された単分子膜の発光特性図である。

【図5】本発明の第2実施例により作製された有機EL素子の構成断面図である。

【図6】本発明の第6実施例を示す有機EL素子の構成断面図である。

【図7】本発明の第6実施例を示す水面上単分子膜を基板上に転写する方法を示す図である。

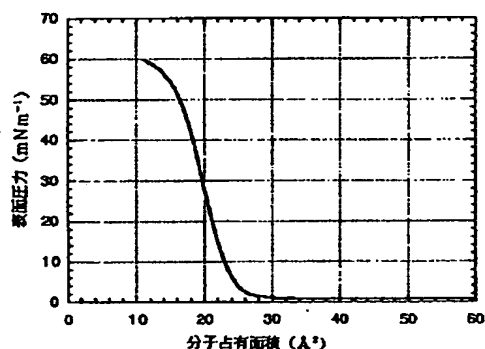
【図8】本発明の第7実施例を示す水面上単分子膜を基板上に転写する方法を示す図である。

【図9】本発明の第7実施例を示す水面上単分子膜を基板上に転写する方法における枠の斜視図である。

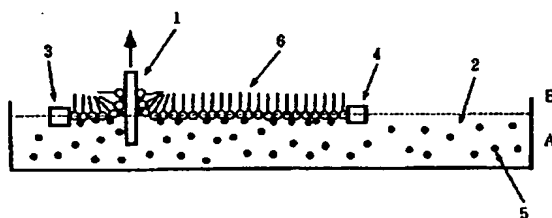
## 【符号の説明】

- |               |                  |
|---------------|------------------|
| 1, 11, 21, 31 | 基板               |
| 2, 32         | サブフェイズ           |
| 3, 33         | 固定バリア            |
| 4, 34         | 可動バリア            |
| 5, 35         | 希土類イオン           |
| 6, 36         | 水面上単分子膜(脂肪酸単分子膜) |
| 12, 22        | 透明電極層(ITO薄膜)     |
| 13, 23        | 有機正孔輸送層          |
| 14, 24        | Eu-C20単分子層       |
| 15, 25        | 有機電子輸送層          |
| 16, 26        | 陰電極となる金属電極層      |
| 41            | テフロン製フィルム        |

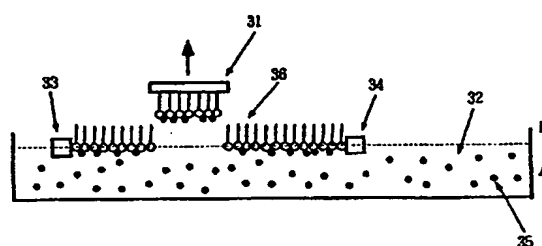
【図1】



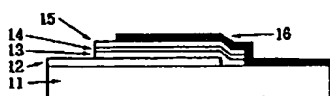
【図2】



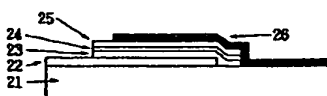
【図7】



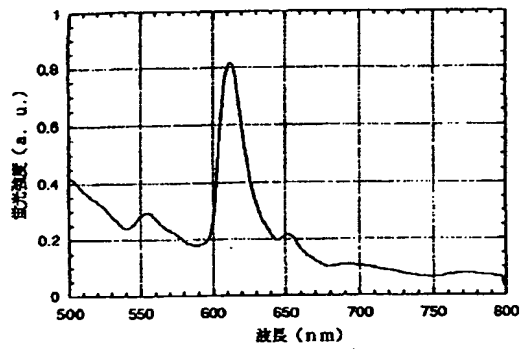
【図5】



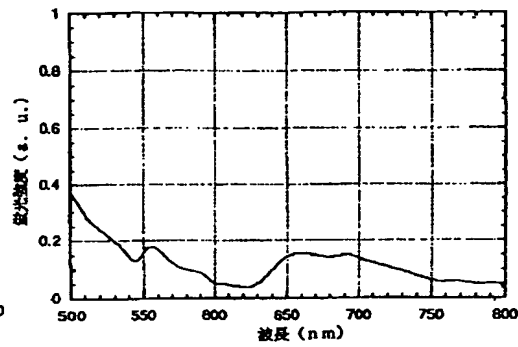
【図6】



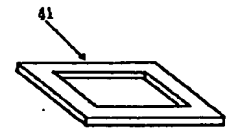
【図3】



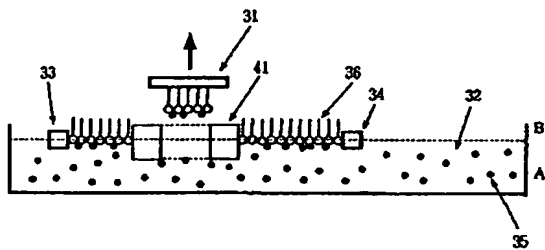
【図4】



【図9】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 上川 真弘  
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内